بررسی تأثیر پتانسیل کاتدی بر شکل بلوری رسوب‌های آهکی بر روی فولاد کم کربن و مقاومت به خوردگی آن‌ها در آب دریای خلیج فارس*

مریم شرفی[۱] محمود پاکشیر[۲] محمد جعفر هادیان فرد[۳] رضا بازرگان لاری[٤]

چکیده

رسوب‌های آهکی بر روی بخشی از فولاد که واکنش کاتدی برای سطح آن‌ها اتفاق می‌افتد، تشکیل می‌شوند. هدف از انجام این تحقیق، بررسی شکل بلوری رسوب‌های آهکی تشکیل شده در پتانسیل‌های کاتدی مختلف بر روی فولاد کم کربن و نیز، بررسی تأثیر آن‌ها بر میزان مقاومت به خوردگی فولاد در آب دریای طبیعی می‌باشد. بررسی تأثیر مقاومت به خوردگی با انجام آزمون‌های الکتروشیمیایی امپدانس و پلاریزاسیون تافل انجام شد. بررسی مُرفولوژی و نوع رسوب‌ها، به‌کمک تصویرهای میکروسکُپ الکترونی روبشی (SEM) و آنالیز پراش پرتوی ایکس(XRD) انجام شد. نتایج بررسی‌های نوع و مُرفولوژی رسوب‌ها نشان دادند که رسوب‌ها در پتانسیل ۱/۱- ولت به‌طور عمده از نوع کربنات کلسیم هستند. با این‌حال، رسوب‌های هیدروکسید منیزیم به‌صورت محدودتر در آن‌ها یافت شد و این رسوب‌ها به‌صورت یکنواخت و با چسبندگی مناسب بر روی سطح فولاد شکل گرفتند. امّا، در پتانسیل ۱/۲- ولت، میزان تشکیل رسوب‌های هیدروکسید منیزیم و تخلخل لایه‌ها افزایش یافت. لایه‌های تشکیل شده در هر دو پتانسیل، باعث افزایش مقاومت به خوردگی فولاد کم کربن شد.

واژه‌های کلیدی رسوب‌های آهکی، آب دریای طبیعی، شکل بلوری، خوردگی، تافل، امپدانس.

An Investigation into the Effect of Cathodic Potential on Crystal Form and Corrosion Resistance of Calcareous Precipitates on Low Carbon Steel in Persian-Gulf Seawater

M. Sharafi M. Pakshir M. J. Hadeianfard R. Bazargan Lari

Abstract

Calcareous precipitates are formed on some parts of steel surface on which cathodic reactions occur. The purpose of this research has been to investigate the effect of potential on crystal form of calcareous deposits and to study the effect of these precipitates on the corrosion resistance of mild steel in natural seawater. The electrochemical tests, i.e. electrochemical impedance and polarization Tofel tests, were used in order to investigate the effect of applied cathodic potential on the corrosion resistance of mild steel in Persian-Gulf seawater. In addition, the Scanning electron microscope (SEM) and XRD analyzer were used to study the morphology and type of deposits during the applied cathodic protection. The results of this research showed that a large amount of $CaCO_3$ are formed at the potential of -1.1 V, although a small quantity of $Mg(OH)_2$ precipitate were also formed. On the other hand, the precipitate were mainly $Mg(OH)_2$ with a large amount of porosity at the potential of -1.2 V. The results of electrochemical tests also showed that the corrosion resistance of mild steel in natural seawater increases whit the formation of these precipitates, particularly at the applied cathodic potential of -1.1 V.

Key Word Calcareous precipitates, Natural seawater, Crystal form, Corrosion, Tofel, Impedance.

---

*نسخه‌ی نخست مقاله در تاریخ ۹۲/۷/۷ و نسخه‌ی پایانی آن در تاریخ ۹۲/۱۰/۱۱ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) دانشجوی کارشناسی ارشد، بخش مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شیراز

(۲) نویسنده‌ی مسئول، دانشیار، بخش مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شیراز

(۳) استاد، بخش مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شیراز

(٤) استادیار، بخش مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد مرودشت

مقدمه

برای حفاظت از فولادهای غوطه‌ور در آب دریا در برابر خوردگی، از حفاظت کاتدی به‌طور گسترده‌ای استفاده می‌شود [1]. برای حفاظت از سازه‌های فولادی در آب دریا، پتانسیل حفاظت معمولاً برابر با ۰/۸- تا ۱/۲- ولت نسبت به الکترود نقره/کلرید نقره، در نظر گرفته می‌شود. در این محدوده‌ی پتانسیل، اکسیژن محلول در آب دریا بر روی سطح فولاد احیاء می‌شود و این سبب تولید یون‌های هیدروکسیل و افزایش pH تا حدود ۹/۳ در آب دریا و بر روی سطح فولاد می‌شود. به این ترتیب، یون‌های منیزیم اجازه می‌یابند تا به‌شکل هیدروکسید منیزیم رسوب کنند [2]. افزون بر این، رسوب کردن هیدروکسید منیزیم منجر به تغییر در تعادل واکنش کربنات‌ها بر روی سطح فولاد می‌شود و زمینه را برای رسوب کردن کربنات کلسیم مساعد می‌کند. لایه‌ی رسوب کرده ($Mg(OH)_2$ و $CaCO_3$) که رسوب‌های آهکی نام دارند، باعث ایجاد یک پوشش فیزیکی محافظ در برابر نفوذ محیط و یون‌های مهاجم به سطح فولاد می‌شود و هم‌چنین، منجر به کاهش چگالی جریان مورد نیاز به‌منظور دست‌یابی به محافظت کاتدی کارآمدتر از فولاد می‌شوند [3]. دی‌لوییس و همکاران [2,3]، تشکیل هیدروکسید منیزیم و کربنات کلسیم بر روی سطح طلا را گزارش کرده‌اند. نتایج این تحقیق نشان دادند که در غیاب یون‌های کلسیم (Ca^{2+})، لایه‌ی متخلخل حاوی یون‌های منیزیم (Mg^{2+}) حتی در پتانسیل‌هایی که هیدروکسید منیزیم (بوروکایت) قادر به رسوب کردن نیست، رسوب می‌کند [2]. این لایه‌های متخلخل نقش زیادی در حفاظت کاتدی فولاد ندارند، امّا از تشکیل رسوب‌های کلسیمی جلوگیری می‌کنند [4,5]. در غیاب یون‌های منیزیم، کربنات‌های کلسیم به هر دو شکل بلورین خود، یعنی آراگونایت و کلسایت، رسوب می‌کنند و یک پوشش صاف و یکنواخت را بر روی سطح فولاد ایجاد می‌کنند [3]. افزون بر این، در غیاب یون‌های کلسیم، لایه‌های هیدروکسید منیزیم متخلخل تشکیل می‌شوند که شکل بلورین معیّنی ندارند. تصویرهای میکروسکپ الکترونی روبشی (SEM) این ادعا را تأیید می‌کنند [2]. رسوب‌های آهکی که درون محیطی که دارای یون‌های منیزیم هستند شکل می‌گیرند، تنها از نوع آراگونایت هستند، زیرا این یون‌ها از جوانه‌زنی کلسایت و رشد آن‌ها جلوگیری می‌کنند [6,7]. دی‌لوییس تحقیق دیگری در این رابطه انجام داده است و در آن، تأثیر گِل و لای و خاک رس موجود در آب دریا را بر تشکیل رسوب‌های آهکی بررسی کرده است. وی دریافته است که وجود گِل و لای در آب دریا، سبب ایجاد تأخیر در تشکیل رسوب‌های آهکی می‌شود و میزان تأخیر به غلظت آن‌ها بر روی سطح سازه بستگی دارد. افزون بر این، اگر غلظت خاک رس و گِل و لای بر روی سطح بیش‌تر باشد، رسوب‌های آهکی تشکیل شده بر روی سطح از منیزیم، نسبت به کلسیم، بیش‌تر غنی هستند [8].

افزون بر این، تشکیل لایه‌های رسوبی بر روی سطح فولاد سبب کاهش چگالی جریان مورد نیاز برای حفاظت کاتدی فولاد در آب دریا می‌شود [9]. با توجه به این‌که بیش‌تر تحقیقات در این مورد، در آب دریای مصنوعی انجام شده است، هدف از انجام این تحقیق، بررسی شکل بلوری و یکنواختی رسوب‌ها در پتانسیل‌های کاتدی مختلف و نیز، تأثیر آن‌ها بر مقاومت به خوردگی فولادهای کم کربن در آب دریای طبیعی می‌باشد. آب دریای طبیعی به‌طور ذاتی دارای یون‌های مختلفی است و حضور همه‌ی آن‌ها به‌شکل هم‌زمان می‌تواند تأثیر زیادی بر شکل‌گیری لایه‌های آهکی بر روی سطح فولاد داشته باشد.

مواد و روش‌های تحقیق

برای انجام این تحقیق و به‌منظور نزدیک‌تر بودن هر چه بیش‌تر شرایط آزمایشگاهی با شرایط طبیعی، از

آب دریای طبیعی که از منطقه‌ی بندرعباس و هر ۱۵ روز یک‌بار به محل آزمایشگاه ارسال می‌شد، استفاده شد. ترکیب شیمیایی آب دریای مورد استفاده، در جدول (۱) آورده شده است. با توجه به این‌که فولاد کم کربن جزو پر کاربردترین نوع فولادها در عرصه‌ی سازه‌های دریایی است، قطعاتی از این نوع فولاد به طول و عرض ۱ cm × ۱ cm و ضخامت ۱ mm به‌کمک دستگاه وایرکات تهیّه و ترکیب شیمیایی آن به‌کمک دستگاه کوانتومتر تعیین شد (جدول (۲)). افزون بر این، برای ایجاد یک پیل الکتروشیمیایی تحت حفاظت، از یک یک‌سوکننده‌ی ۱۵ ولتی با جریان ۲ آمپر، به‌عنوان منبع تغذیه استفاده شد. از دو عدد میله‌ی گرافیتی به‌عنوان الکترودهای کمکی غیرمصرفی و یک الکترود مرجع نقره/کلرور نقره به‌عنوان الکترود مرجع، استفاده شد. پس از تشکیل رسوب‌ها بر روی سطوح فولاد، از میکروسکُپ الکترونی روبشی (SEM) برای بررسی مُرفولوژی سطحی و برای آنالیز فازی، از دستگاه پراش پرتوی ایکس (XRD) استفاده شد. هم‌چنین، به‌منظور پایش خوردگی، آزمون پلاریزاسیون تافِل در محدوده‌ی ۰/۲۵+ تا ۰/۲۵- ولت نسبت به پتانسیل مدار باز و با نرخ روبش ۰/۰۰۱ ولت بر ثانیه انجام شد. آزمون اَمپدانس نیز در پتانسیل مدار باز و در پتانسیل متناوب۰/ ۰۱ و در محدوده‌ی۱۰۰۰۰۰ـ ۰۰۱/۰ هرتز توسط دستگاه پتانسواِستات نوع Autolab3 انجام شد.

بحث و نتیجه گیری

نتایج آزمون‌های خوردگی

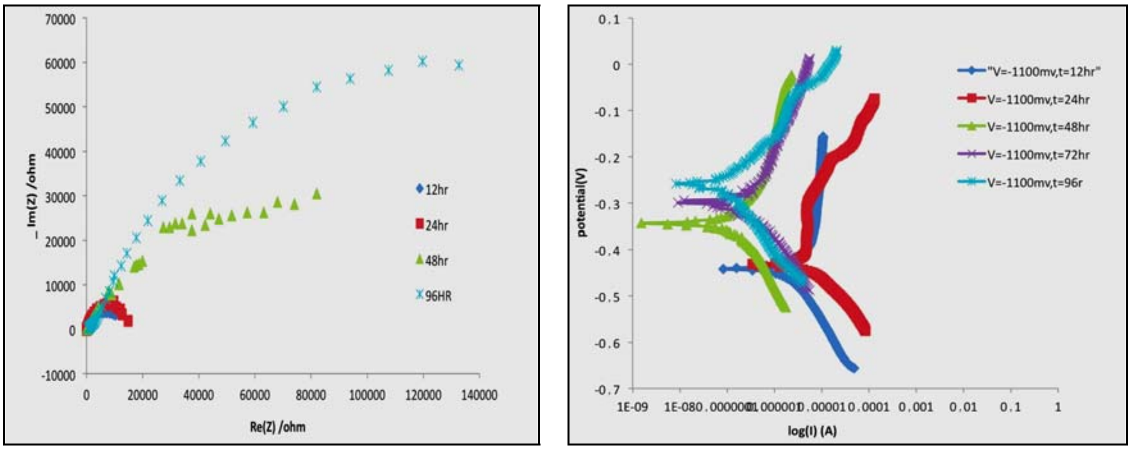
نتایج آزمون پلاریزاسیون تافل و آزمون امپدانس الکتروشیمیایی. نمودارها و نتایج مربوط به آزمون‌های پلاریزاسیون تافل و امپدانس نمونه‌ها پس از تشکیل رسوب‌ها در پتانسیل‌های ۱/۱- و ۱/۲- ولت، در شکل‌های (۱) و (۲) و در جدول‌های (۳) تا (٦) آورده شده‌اند. همان‌طور که در شکل (۱- الف) مشاهده می‌شود، نمودارهای تافل در پتانسیل ۱/۱- ولت با گذشت زمان به‌سمت پتانسیل‌های خوردگی مثبت‌تری منتقل شده‌اند، به‌طوری که پتانسیل خوردگی (E_{corr}) از ۰/٤٤۱ـ ولت در ۱۲ ساعت به ۰/۲٦۲- ولت در ۹٦ ساعت رسیده است. با توجه به مقادیر پتانسیل مدار باز (OCP) مربوط به نمونه‌های موجود در جدول (۳)، مشاهده می‌شود که در پتانسیل ۱/۱- ولت، پتانسیل مدار باز نمونه‌ها با گذشت زمان رو به افزایش است، به‌طوری که مقدار آن‌ها از ۰/٤۰۹ـ ولت در ۱۲ ساعت، به مقدار ۰/۲٤۱ـ ولت در ۹٦ ساعت رسیده است. این عددها نشان می‌دهند که با گذشت زمان، کیفیّت سطحی مناسب‌تر شده است و نیز، چسبندگی لایه‌های رسوبی آهکی تشکیل شده بر روی سطح فولاد در این پتانسیل افزایش یافته است و رسوب‌ها می‌توانند سطح فولاد را در برابر محیط خورنده‌ی آب دریا حفظ کنند. با توجه به نتایج جدول (۳) که مقادیر چگالی جریان خوردگی (I_{corr}) و نرخ خوردگی را نشان می‌دهد، می‌توان نتایجی مشابه با پتانسیل مدار باز و پتانسیل خوردگی را مشاهده کرد. در واقع، چگالی جریان خوردگی با نرخ خوردگی نسبت مستقیم دارد و در نتیجه، با گذشت زمان و کاهش چگالی جریان خوردگی، نرخ خوردگی فولاد در آب دریا کاهش می‌یابد. شکل (۱ـ ب) و جدول (٤)، نمودارها و نتایج مربوط به آزمون امپدانس الکتروشیمیایی نمونه‌ها در پتانسیل ۱/۱- ولت به‌مدّت زمان‌های غوطه‌وری متفاوت در آب دریا را نشان می‌دهند.

جدول ۱ ترکیب شیمیایی آب دریای خلیج فارس (بر حسب میلی اکی‌والان در لیتر)

یون‌ها	Cl^-	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	SO_4^{2-}	Na^+	TDS
مقادیر	۲۱٤٥۰	٤٥۰	٤۳۰	۱٤٦۰	۲۷۲۰	۱۲٤۰۰	۳۸۹۱۰

جدول ۲ ترکیب شیمیایی فولاد مورد استفاده در این تحقیق (بر حسب درصد وزنی)

عنصر	C	Mn	Si	Al	Cr	Ni	V	Fe
درصد وزنی	۰/۰۳۸	۰/۲۵	۰/۰۲	۰/۰٤٥	۰/۰۰۸	۰/۰۰۱	۰/۰۰۷	باقی‌مانده



(ب) (الف)

شکل ۱ نمودار تافل مربوط به نمونه‌ها در پتانسیل ۱/۱ـ ولت (الف) و نمودار امپدانس مربوط به نمونه‌ها در پتانسیل ۱/۱ـ ولت (ب)

جدول ۳ نتایج آزمون پلاریزاسیون تافل مربوط به نمونه‌ها تحت پتانسیل حفاظتی ۱/۱ـ ولت نسبت به الکترود نقره/کلرور نقره

زمان (ساعت)	۱۲	۲٤	٤٨	۷۲	۹٦
OCP(v)	−۰/٤۰۹	−۰/٣٣٣	−۰/٢٨٩	−۰/٢٦٥	−۰/٢٤۱
$E_{Corr\,(V)}$	−۰/٤٤۱	−۰/٤٣٧	−۰/٣٤٤	−۰/٣	−۰/٢٦٢
I_{corr}(A)	۲/٦٥٦×۱۰$^{-٦}$	٤/٢۰۱×۱۰$^{-٧}$	٢/٣٦۱×۱۰$^{-٧}$	٨/٧٥٦×۱۰$^{-٨}$	۱/٢۱٢×۱۰$^{-٨}$
نرخ خوردگی (mm/year)	٥/٥۱٢×۱۰$^{-٢}$	٣/٩٢۱×۱۰$^{-٢}$	٢/٦٨٢×۱۰$^{-٣}$	۱/٣٧۱×۱۰$^{-٣}$	٩/٩۱٧×۱۰$^{-٤}$

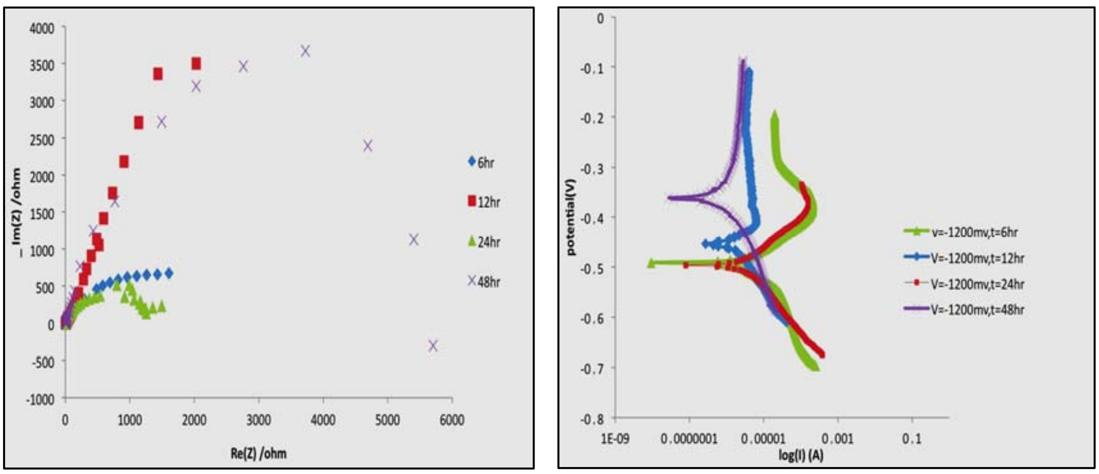
جدول ٤ نتایج آزمون امپدانس الکتروشیمیایی مربوط به نمونه‌ها تحت پتانسیل حفاظتی ۱/۱ـ ولت نسبت به الکترود نقره/کلرور نقره

زمان (ساعت)	۱۲	۲٤	٤٨	۷۲	۹٦
R_P (ohm)	۱/٣٦٩×۱۰^{٤}	۱/٤۰٦×۱۰^{٤}	٩/٩٤٢×۱۰^{٤}	۱/٦٨۱×۱۰^{٥}	٢/٢۱۱×۱۰^{٥}

در شکل (۱ـ ب) مشاهده می‌شود که با گذشت زمان، قطر حلقه‌ی ظرفیّتی (R_p) برای نمونه‌ها مرتب رو به افزایش است. افزون بر این، مقادیر آن‌ها در جدول(۵) نیز تأیید می‌کند که با گذشت زمان و افزایش قطر حلقه‌ی ظرفیّتی که همان مقاومت پلاریزاسیونی است، مقاومت به خوردگی رسوب‌ها افزایش یافته است، زیرا مقاومت پلاریزاسیونی با نرخ خوردگی نسبت عکس دارد و با افزایش مقاومت پلاریزاسیونی، نرخ خوردگی کاهش می‌یابد. به‌عبارت دیگر، مقاومت به خوردگی رسوب‌ها با گذشت زمان افزایش می‌یابد و رسوب‌ها می‌توانند نقش خود را به‌عنوان پوشش محافظ بر روی سطح فولاد حفظ کنند. شکل (۲ـ الف) و جدول (۵)، نمودارها و نتایج مربوط به آزمون تافل را برای نمونه‌های تحت پتانسیل ۱/۲ـ ولت در مدّت زمان‌های غوطه‌وری مختلف نشان می‌دهند. با توجه به نتایج این نمودارها و مقادیر

موجود در جدول، به‌طور کلّی با گذشت زمان، افزایش پتانسیل مدار باز (از ۰/۴۵۳– ولت در ۶ ساعت به ۰/۳۳۳ـ ولت در ۴۸ ساعت) و پتانسیل خوردگی (از ۰/۴۹۱ـ ولت در ۶ ساعت به ۰/۳۴۴ـ ولت در ۴۸ ساعت)، به‌جز در مدّت زمان ۲۴ ساعت، برای نمونه‌ها رخ داده است.

از آنجا که نرخ تشکیل رسوب‌ها در این پتانسیل بسیار بیش‌تر از پتانسیل ۱/۱ـ ولت می‌باشد، پس از گذشت زمان ۲۴ ساعت، به‌علّت بالا رفتن ضخامت رسوب‌ها، ترک‌هایی بر روی سطح آن‌ها ایجاد شده است. رسیدن این ترک‌ها به عمق رسوب‌ها، منجر به نفوذ محیط خورنده‌ی آب دریا به سطح بدون پوشش فولاد می‌شود و به این علّت، پتانسیل مدار باز به‌طور ناگهانی به مقدار منفی‌تری کاهش پیدا می‌کند، به‌طوری که مقدار آن از ۰/۳۶۱– ولت در ۱۲ ساعت به ۰/۳۹۱ـ ولت در ۲۴ ساعت می‌رسد. همین رفتار برای پتانسیل خوردگی نمونه‌ها نیز رخ داده است و در نتیجه‌ی آن، نرخ خوردگی و چگالی جریان خوردگی نیز افزایش یافته است، به‌گونه‌ای که مقدار چگالی جریان خوردگی از ۳/۵۷۱×۱۰$^{-۷}$ آمپر در ۱۲ ساعت به ۸۱۲/۵×۱۰$^{-۶}$ آمپر در ۲۴ ساعت می‌رسد که نشان‌دهنده‌ی بالا رفتن نرخ خوردگی است. امّا، با حفاظت مکرّر و تشکیل لایه‌های رسوب‌های آهکی جدید بر روی سطح فولاد و نواحی ترک‌دار، پتانسیل خوردگی و پتانسیل مدار باز با گذشت ۴۸ ساعت، مجدداً به مقادیر مثبت‌تری افزایش می‌یابند. در این حالت، مقدار آن‌ها به‌ترتیب به ۰/۳۴۴ـ و۰/۳۳۳ـ ولت می‌رسد. به‌همین ترتیب، نرخ خوردگی و چگالی جریان خوردگی نیز کاهش می‌یابند. شکل (۲– ب) و جدول (۶)، نمودار و نتایج آزمون امپدانس نمونه‌ها را در پتانسیل ۱/۲– ولت در مدّت زمان‌های غوطه‌وری مختلف نشان می‌دهند. در این نمودار نیز مشاهده می‌شود که قطر حلقه‌ی ظرفیّتی نمونه در ۲۴ ساعت نسبت به رسوب‌های تشکیل شده در مدّت زمان قبلی، یعنی ۱۲ ساعت، کاهش یافته است. با توجه به نتایج جدول (۶)، می‌توان کاهش مقاومت پلاریزاسیون را پس از ۲۴ ساعت مشاهده کرد. این نتیجه تأکیدی است بر آسیب دیدگی و ترک خوردگی رسوب‌ها و رسیدن محیط خورنده به سطح فولاد که در نهایت، منجر به افزیش نرخ خوردگی شده است. با گذشت مدّت زمان ۴۸ ساعت و ترمیم لایه‌ها، مقدار R_p مجدداً افزایش می‌یابد و در نتیجه‌ی آن، نرخ خوردگی کاهش یافته است.



(الف) (ب)

شکل ۲ نمودار تافل مربوط به نمونه‌ها در پتانسیل ۱/۲ـ ولت (الف) و نمودار امپدانس نمونه‌ها در پتانسیل۱/۲ـ ولت (ب)

جدول ۵ نتایج آزمون پلاریزاسیون تافل مربوط به نمونه‌ها تحت پتانسیل حفاظتی ۱/۲ـ ولت نسبت به الکترود نقره/کلرور نقره

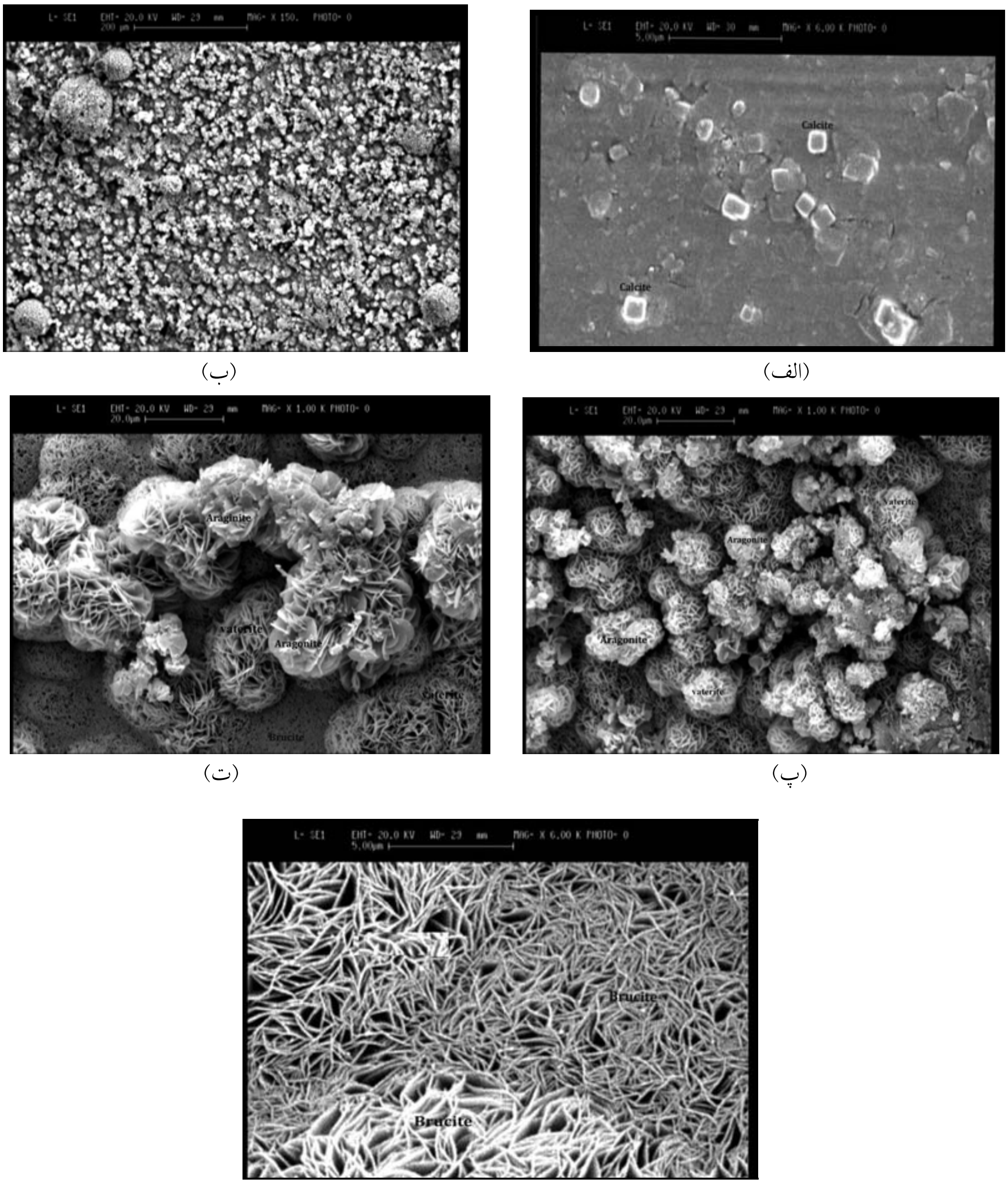
زمان (ساعت)	٦	۱۲	۲٤	٤۸
OCP(v)	ـ ٤٥۳/۰	ـ۰/۳٦۱	−۰/۳۹۱	−۰/۳۳۳
E_{Corr}(V)	−۰/٤۹۱	−۰/٤٥٦	−۰/٤۹۷	−۰/۳٤٤
I_{Corr}(A)	۲/۲۰۲×۱۰$^{-٦}$	۳/٥۷۱×۱۰$^{-۷}$	٥/۸۱۲×۱۰$^{-٦}$	۷/٦۸۱×۱۰$^{-۷}$
نرخ خوردگی (mm/year)	۲/٤۹۷×۱۰$^{-۲}$	٤/٤۰٥×۱۰$^{-۳}$	٦/٥۹۲×۱۰$^{-۲}$	۸/۳۲۹×۱۰$^{-۳}$

جدول ٦ نتایج آزمون امپدانس الکتروشیمیایی مربوط به نمونه‌ها تحت پتانسیل حفاظتی ۱/۲ـ ولت نسبت به الکترود نقره/کلرور نقره

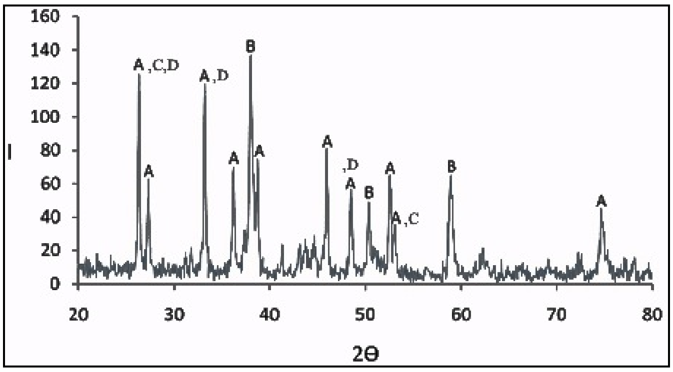
زمان (ساعت)	٦	۱۲	۲٤	٤۸
R_P(ohm)	۲/۲٥۱×۱۰^{۳}	۹/۳۷۲×۱۰^{٤}	۱/٤٤۳×۱۰^{۳}	٥/۷٦۹×۱۰^{۳}

بررسی مُرفولوژی سطوح در پتانسیل‌های کاتدی متفاوت. تصویرهای میکروسکپ الکترونی روبشی مربوط به رسوب‌های آهکی در پتانسیل‌های مختلف، در شکل‌های (۳) و (٥) نشان داده شده‌اند. همان‌طور که در تصویر (۳ـ الف) مشاهده می‌شود، در پتانسیل ۱/۱ـ ولت و پس از گذشت ۱۲ ساعت، رسوب‌های اولیّه بسیار نازک و در عین حال، در بیش‌تر نقاط بدون شکل بلوری خاص بر روی سطح فولاد تشکیل شده‌اند. در مراجع گزارش شده است که در زمان‌های کوتاه و در محدوده پتانسیل بین ۱/۱ـ تا ۰/۹− ولت ابتدا کریستال های گلی شکل آراگونایت کربنات کلسیم به صورت مجزا برروی سطح تشکیل می شوند [۱۱]. امّا بر خلاف این نتایج و با توجه به شکل (۳ـ الف)، می‌توان تشکیل لایه‌های درونی و بدون شکل رسوب‌ها بر روی سطح فولاد و حضور بلورهایی با ساختار چندوجهی و تقریباً مکعبی شکل را مشاهده کرد. بر اساس نتایج آنالیز XRD نمایش داده شده در شکل (٤)، این بلورها کربنات کلسیم و از نوع کَلسایت می‌باشند. این رسوب‌ها چندوجهی هستند که گاهی به‌صورت مکعبی هم دیده می‌شوند [12]. در آب دریای طبیعی، به‌علّت وجود همه‌ی یون‌ها به‌صورت ذاتی، انتظار می‌رود که هر دو نوع شکل رسوب‌های کربنات کلسیم، یعنی آراگونایت و کلسایت، در پتانسیل ۱/۱ـ ولت بر روی سطح بدون پوشش فولاد رسوب کرده باشند. وجود یون‌های منیزیم در آب دریای طبیعی، باعث تسریع تشکیل رسوب‌های آهکی بر روی سطح فولاد می‌شود [13]. افزون بر این، در آب دریای طبیعی، بیش‌تر رسوب‌ها و گل‌ولای موجود در آب ممکن است سطح فولاد را بپوشانند و باعث کاهش واکنش احیا بر روی سطح فولاد شوند. در نتیجه، کاهش چگالی جریان و افزایش pH نسبت به شرایط آزمایشی، کم‌تر خواهد بود. بنابراین، به‌نظر می‌رسد که هیدروکسید منیزیم قادر به رسوب‌کردن به‌صورت یک لایه‌ی اولیّه بر روی سطح نباشد و رسوب‌های دیگر به‌شکل آزمایشگاهی خود تشکیل نشوند و بنابراین، فقط رسوب‌های کربنات کلسیم به‌شکل کَلسایت بر روی فولاد تشکیل شده است [14]. در این شرایط، وجود یون‌های مختلف در آب دریای طبیعی باعث تشکیل کَلسایت‌هایی به‌صورت پراکنده و به‌شکل زیرلایه در زمان‌های اولیّه‌ی رسوب کردن و پس از گذشت ۱۲ ساعت غوطه‌وری در پتانسیل ۱/۱ـ ولت، می‌شوند. این نتیجه‌گیری با نتایج آزمایش‌های قبلی که در آن‌ها، گلی شکل آراگونایت کربنات کلسیم به صورت مجزا برروی سطح تشکیل می شوند [۱۱].

(انجام همه‌ی آزمایش‌ها در آب دریای مصنوعی)، تطابق ندارد. در شکل (۳- ب)، مُرفولوژی سطحی نمونه بعد از ۲٤ ساعت غوطه‌وری در آب دریای طبیعی در پتانسیل ۱/۱ـ ولت، نشان داده شده است. تشکیل بلورهای آراگونایت کربنات کلسیم و واترایت کربنات کلسیم بر روی سطح نمونه، کاملاً نمایان است (شکل (۳ــ پ)). رسوب‌های آراگونایت شامل بلورهایی هستند که اگر در کنار یک‌دیگر قرار بگیرند، ساختاری گلی شکل پیدا می‌کنند [10]. بلورهای واترایت هم بلورهایی هستند که به‌صورت کلاف‌های در هم پیچیده و دایره‌ای شکل، در کنار هم قرار می گیرند [15].



شکل ۳ تصویرهای SEM از رسوب‌های آهکی در پتانسیل ۱/۱ـ ولت؛ (الف) پس از گذشت ۱۲ ساعت، (ب و پ) پس از گذشت ۲٤ ساعت و (ت و ث) پس از گذشت ٤۸ ساعت

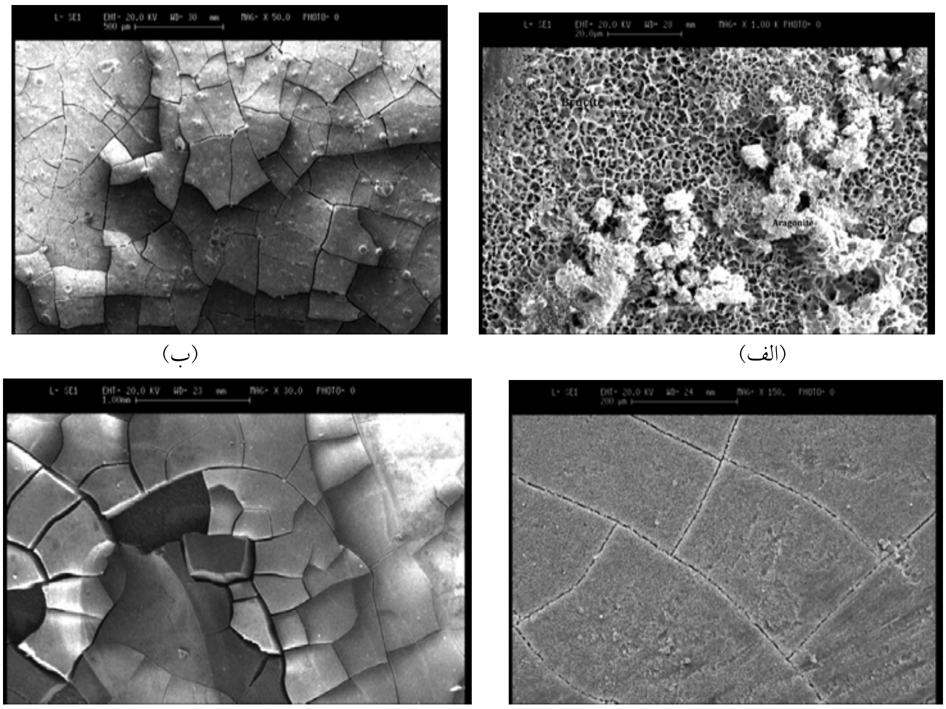


شکل ٤ نمودار به‌دست آمده از آنالیز XRD مربوط به نمونه‌ها در پتانسیل ۱/۱ـ ولت؛ A: آراگونایت $CaCO_3$، B: بوروکایت $Mg(OH)_2$، C: کلسایت $CaCO_3$ و D: واترایت $CaCO_3$.

همان‌طور که در شکل (۳ـ ب) دیده می‌شود، اندازه‌ی این بلورها یکسان نیست و تمامی سطح را پوشانده‌اند. به‌همین دلیل، می‌توانند مانند یک پوشش طبیعی عمل کرده و از نفوذ اکسیژن به سطح فولاد جلوگیری کنند. پس از ٢٤ ساعت قرار داشتن در این پتانسیل، هیچ نوع از بلورهای هیدروکسید منیزیم (بوروکایت) در تصویرهای SEM تشخیص داده نشدند. امّا، حضور آن‌ها در نتایج آنالیز XRD در شکل (٤) به اثبات رسیده است. در این نمودار، بیش‌تر پیک‌ها مربوط به بلورهای کربنات کلسیم هستند. این به آن معناست که در پتانسیل ۱/۱ـ ولت، بلورهای کربنات کلسیم به‌مقدار بیش‌تری نسبت به بلورهای هیدروکسید منیزیم تشکیل شده‌اند. پس از گذشت ٤٨ ساعت، هنوز هم بلورهای کربنات کلسیم گلی شکل (آراگونایت) به‌همراه بلورهای در هم پیچیده‌ی واترایت کربنات کلسیم در شکل (۳ـ ت) قابل مشاهده‌اند. در این تصویر، علاوه بر آراگونایت‌ها و واترایت‌ها، زیر لایه‌های در هم تنیده و موجی شکل نیز دیده می‌شوند. این زیرلایه‌ها همان بلورهای موجی شکل هیدروکسید منیزیم [۹]، هستند که پس از گذشت ٤٨ ساعت، در زیرِ بلورهای آراگونایت و واترایت تشکیل شده‌اند (شکل(۳ـ ث)). تا قبل از این مشاهدات، چون تمام بررسی‌های انجام گرفته در آب دریای مصنوعی بوده‌اند، نتایج تنها بر حضور بلورهای کربنات کلسیم با ساختار آراگونایت در پتانسیل ۱/۱ـ ولت، دلالت می‌کنند [16]. این در حالی است که رسوب‌های کلسایت به‌طور محدود و بلورهای واترایت و رسوب‌های هیدروکسید منیزیم، در این پتانسیل تشکیل شده‌اند. تصویرهای شکل (۳)، یکنواختی و تشکیل مکرّر لایه‌های رسوب‌های آهکی را پس از مدّت زمان‌های مختلف در پتانسیل ۱/۱ـ ولت، به‌صورت بسیار واضح نشان می‌دهند. این لایه‌ها به‌صورت یک پوشش طبیعی و فیزیکی عمل می‌کنند و نرخ خوردگی فولاد را با توجه به نتایج آزمون‌های خوردگی انجام شده در این شرایط، کم می‌کنند.

در پتانسیل ۱/۲ـ ولت، رسوب‌ها خیلی سریع‌تر و در مدّت زمان کم‌تری نسبت به قبل تشکیل شده‌اند. تنها پس از گذشت ٦ ساعت، رسوب‌های یکنواختی مطابق با شکل (٥ـ الف) رسوب کرده‌اند. با افزایش پتانسیل، تمایل به تشکیل رسوب‌های غنی از یون‌های منیزیم بیش‌تر شده است [9]. افزون بر این، در پتانسیل‌های بالا، رسوب‌ها شامل آراگونایت‌های کربنات کلسیم و بوروکایت‌های هیدروکسید منیزیم هستند [17] . شکل (٦) که نتیجه‌ی آزمون XRD مربوطه به رسوب‌ها را در پتانسیل کاتدی ۱/۲ـ ولت نشان می‌دهد، این ادعا را ثابت می‌کند. پیک‌های مربوط به هیدروکسید منیزیم در این نمودار، نشان‌دهنده‌ی امکان تشکیل این رسوب‌ها در پتانسیل ۱/۲- ولت را نشان می‌دهند. این رسوب‌ها می‌توانند یک لایه‌ی همگن و در عین حال متخلخل، بر روی سطح فولاد تشکیل دهند و سطح فولاد را از محیط جدا کرده و به‌این ترتیب، پتانسیل مدار باز فولاد را به مقادیر

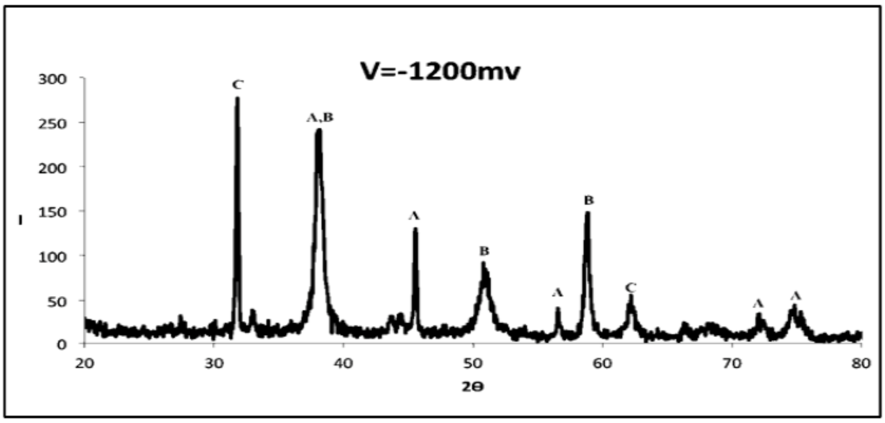
مثبت‌تری افزایش دهند. افزون بر این، در تصویر (۵- الف)، بلورهای گلی شکل آراگونایت نیز به‌طور پراکنده بر روی سطح بوروکایت‌ها قابل مشاهده‌اند. با توجه به این تصویر، می‌توان گفت که بلورهای آراگونایت در پتانسیل ۱/۲ـ ولت بر خلاف بلورهای تشکیل شده در پتانسیل ۱/۱ـ ولت که مستقیماً بر روی سطح فولاد تشکیل می‌شدند، اینک به‌صورت پراکنده در حال تشکیل شدن بر روی لایه‌ای از بوروکایت‌ها هستند. تشکیل رسوب‌های بوروکایت هیدروکسید منیزیم با سرعت زیاد در این پتانسیل، باعث افزایش ضخامت پوشش سطحی اولیّه و در نهایت، ترک خوردگی رسوب‌های سطحی اولیّه می‌شود. شکل (۵- ب)، ترک‌های ایجاد شده بر روی رسوب‌ها را تنها بعد از گذشت ۱۲ ساعت نشان می‌دهد. افزون بر این، هنوز بلورهای گلی شکل کلسیم کربنات به‌طور پراکنده بر روی سطح قابل مشاهده‌اند. شکل (۵- پ)، تشکیل رسوب‌ها پس از ۲٤ ساعت را نشان می‌دهد، امّا بلورهای دیگر آراگونایت حتّی به‌طور پراکنده هم بر روی سطح دیده نمی‌شوند. نتایج آزمون‌های خوردگی نشان می‌دهند که ترک‌های ایجاد شده در این ٢٤ ساعت، عمقی هستند و به‌این دلیل، سبب نفوذ محیط به سطح بدون پوشش فولاد می‌شوند و در نتیجه، باعث کاهش مقاومت به خوردگی فولاد می‌شوند. شکل (۵ - ت)، مُرفولوژی لایه‌ها را پس از گذشت ٤٨ ساعت نشان می‌دهد. با وجود کنده شدن قسمتی از سطح رسوب‌ها، مشاهده می‌شود که لایه‌ی زیرین هنوز وجود دارد و از رسیدن محیط به سطح بدون پوشش فولاد جلوگیری می‌کند. این خود دلیل افزایش مقاومت به خوردگی فولاد بعد از این مدّت زمان است. با ادامه‌ی حفاظت کاتدی فولاد، این لایه‌ها به‌طور مستمرّ تشکیل می‌شوند و اگر بخشی از رسوب‌ها ترک خورده و کنده شوند، رسوب‌های جدید تشکیل می‌شوند و خاصیّت محافظتی خود را حفظ می‌کنند.



(الف) (ب)

(پ) (ت)

شکل ۵ تصویرهای SEM از رسوب‌های آهکی در پتانسیل ۲/۱ـ ولت؛ (الف) بعد از گذشت ٦ ساعت، (ب) بعد از گذشت ۱۲ ساعت، (پ) بعد از گذشت ٢٤ ساعت و (د) بعد از گذشت ٤٨ ساعت



شکل ٦ نتیجه‌ی آزمون XRD مربوط به نمونه‌ها در پتانسیل ۲/۱ـ ولت؛ A: (آراگونایت $CaCO_3$)، B: (بوروکایت $Mg(OH)_2$) و C: (کلسایت$CaCO_3$)

نتیجه‌گیری

کیفیّت لایه‌های رسوبی آهکی تشکیل شده در پتانسیل ۱/۱ـ ولت، با گذشت زمان مرتباً افزایش یافتند، به‌طوری که در زمان‌های بالاتر غوطه‌وری، مقاومت به خوردگی یکنواخت فولاد افزایش یافت، زیرا این لایه‌ها مانند یک پوشش طبیعی، سطح فولاد را در برابر محیط خورنده‌ی مهاجم محافظت کردند. امّا، در پتانسیل ۱/۲ـ ولت، به‌علّت نرخ سریع تشکیل رسوب‌ها نسبت به پتانسیل ۱/۱ـ ولت، رسوب‌های تشکیل شده بر روی سطح، به‌علّت بالا رفتن ضخامت، توانایی محافظتی خود را بر روی سطح از دست دادند و بعد از گذشت چند ساعت غوطه‌وری، ترک خوردند و در برخی نقاط، از روی سطح کنده شدند و محیط خورنده را به سطح بدون پوشش فولاد رساندند. به‌همین دلیل، در پتانسیل ۱/۲ـ ولت، ابتدا میزان خوردگی کاهش و سپس افزایش یافت. امّا، با حفاظت کاتدی مکرّر فولاد، لایه‌های ترک خورده و لایه‌های کنده شده از روی سطح دوباره ترمیم و تشکیل شدند. به‌طور کلّی، با مقایسه‌ی مقادیر مقاومت پلاریزاسیون و پتانسیل‌های خوردگی نمونه‌ها در پتانسیل ۱/۱ـ و ۱/۲ـ ولت، به‌این نتیجه می‌رسیم که لایه‌های رسوبی تشکیل شده در پتانسیل ۱/۱ـ ولت، از کیفیّت سطحی بهتری نسبت به لایه‌های تشکیل شده در پتانسیل ۱/۲ـ ولت برخوردارند.

در پتانسیل ۱/۱ـ ولت، در اوایل غوطه‌وری و بعد از گذشت ۱۲ ساعت، اوّلین لایه از رسوب‌ها مشاهده شد که تنها بلورهای مکعبی شکل کلسایت، آن هم به‌صورت بسیار پراکنده، بر روی لایه‌های بسیار نازکی از رسوب‌های بوروکایت که در ابتدا به‌شکل یک زیرلایه‌ی بسیار نازک بر روی سطح فولاد رسوب کرده بودند، قرار گرفتند. امّا، با گذشت زمان در این پتانسیل، رسوب‌های گلی شکل آراگونایت کربنات کلسیم و رسوب‌های کلاف و دایره‌ای شکل واترایت کلسیم کربنات نیز ظاهر شدند. با گذشت زمان، رسوب‌های بورکایت هیدروکسید منیزیم نیز توانستند به‌صورت یک زیرلایه‌ی ضخیم و متخلخل، در زیرِ بلورهای آراگونایت و واترایت شکل بگیرند. این رسوب‌ها، همانند یک پوشش طبیعی بر روی سطح بدون پوشش فولاد قرار گرفتند.

در پتانسیل ۱/۲ـ ولت و تنها پس از گذشت ٦ ساعت، رسوب‌های بوروکایت به‌صورت زیر لایه‌های متخلخل، بر روی سطح فولاد رسوب کردند و رسوب‌های آراگونایت نیز به‌طور پراکنده بر روی سطح قابل مشاهده بودند. در این پتانسیل و پس از مدّت زمان ٦ ساعت، هیچ نوعی از بلورهای کلسایت و واترایت کربنات کلسیم در تصویرهای SEM مشاهده

نشد. به‌طور کلی، با افزایش پتانسیل، تمایل به تشکیل رسوب‌های غنی از یون‌های منیزیم بیش‌تر شد. با توجه به تصویرهای SEM مربوط به نمونه‌ها در این پتانسیل، می‌توان گفت که بلورهای آراگونایت در پتانسیل ۱/۲ــ ولت بر خلاف بلورهای تشکیل شده در پتانسیل ۱/۱ــ ولت که مستقیماً بر روی سطح فولاد تشکیل می‌شدند، اینک به‌صورت پراکنده بر روی لایه‌ای از بوروکایت‌های ضخیم، در حال رشد بودند. تشکیل رسوب‌های بوروکایت هیدروکسید منیزیم با سرعت زیاد در این پتانسیل، سبب افزایش ضخامت پوشش سطحی اولیّه و در نهایت، ترک خوردگی رسوب‌ها شد. به‌این ترتیب، ظاهر شدن ترک‌ها در این پتانسیل نسبت به پتانسیل ۱/۱ـ ولت، بسیار سریع‌تر رخ داد و از آن‌جا که نرخ تشکیل رسوب‌ها بسیار بالاتر از قبل بود، پس از گذشت تنها ۱۲ ساعت، تنها لایه‌های ضخیمی از رسوب‌ها به‌همراه ترک‌های موجود در آن‌ها در تصویرها قابل مشاهده بودند. این در حالی بود که در پتانسیل ۱/۱ـ ولت، امکان مشاهده‌ی شکل‌های مجزای بلوری رسوب‌های تشکیل شده بر روی سطح به‌راحتی وجود داشت.

مراجع

1. .L. L. Shreire, "Design and Operational Guidance on Cathodic Protection of Offshore Structures ", the marine technology directorate limited publication, London, pp. 21_38,(1990).

2. C. Deslouis, D. Festy, O. Gill, V. Maillot, S. Touzain, "Characterization of calcareous deposits in artificial seawater by impedances technique", Electrochim Acta, Vol. 45, pp.1837_1845 ,(2000).

3.C.Deslouis, D. Fesy, O. Gil, S. Touzain, B. Tribollet, "Characterization of calcareous deposits in artificial sea water by impedance techniques—I. Deposit of $CaCO_3$ without $Mg(OH)_2$", Electrochim Acta , Vol. 43, pp.1891_1899,(1998).

4.M.M.Kunjapur,W.H.Hartt, " Influence of Temperature and Exposure Time upon Calcareous Deposits", Corrosion, Vol. 43,pp.674_682, (1987).

5. S. H. Lin, S. C. Dexter, "Effects of Temperature and Magnesium Ions on Calcareous Deposition" ,Corrosion, ,Vol. 44, pp.615_623, (1988).

6. K.SimKiss, "Variations in the Crystalline Form of Calcium Carbonate precipitated from Artificial Sea Water", Nature ,Vol. 32, pp.201_210 ,(1964).

7. R.A.Bener, " The role of magnesium in the crystal growth of calcite and aragonite from seawater", Geochimica Et Cosmochimica Acta, Vol. 39, pp. 489_498,(1975).

8. C.Deslouis, P.Falaras, O.Gill, M.Jeannin, "Influence of clay on calcareous deposits in natural and artificial seawater " Electrochemichal Acta,Vol. 35, pp.3171_3180,(2005).

9. M. Pakshir, "Cathodic polarization of mild steel in artificial sea water", *Iranian journal of Science and technology*, Vol. 10, , pp.147_157 , (1985).

10. Ch. Barchiche , C. Deslouis , D. Festy , O. Gill , Ph. Refait , S. Touzain , B. Tribollet , "Characterization of calcareous deposits in artificial seawater by impedance techniques 3_deposits of $caco_3$ in the presence of Mg^{2+} ", *Electrochimica Acta*, Vol. 48,pp. 1645_1654 ,(2003).

11. K.E.Mantel,W.H.Hartt, " Substrate, Surface Finish, and Flow Rate Influences on Calcareous Deposit

Structure", *Corrosion J* ,Vol. 48, pp.336_347, (1992).

12.A.N.Winchell,H.W.Winchell, "Element of optical mineralogy" ,john Wiley and sons, Vol. 23, pp.106_118 ,(1967).

13. N. Anne, P.Morizot Arnaud, "Calcareous scales formed by cathodic protection _an assessment of characteristics and kinetics", crystal Growth, Vol. 243, pp.490-502,(2002).

14. C. Rousseau , F. Baraud , L. Leleyter , M. Jeannin , O. Gil , " Calcareous deposits formed under cathodic protection in the presence of natural marine sediments: A 12 month experiment ", corrosion science, Vol. 52 , pp.2206_2218, (2010).

15. R.Demichelis , P.Raiteri, J.D.Gale, R.Dovesti, "The multiple structure of vaterite", Nanochemistry Reasearch Institute , Vol. 42,pp. 2247-2251, (2013).

16. Ch. Barchiche , C. Deslouis , O. Gil, S. Joiret , Ph. Refait , B. Tribollet , "Characterization of calcareous deposits by electrochemical methods: role of sulphates, calcium concentration and temperature" , Electrochimica Acta, Vol. 49, pp.2833_2839 ,(2004).

17. H. Moller , "The influence of Mg^{2+} on the formation of calcareous deposits on a freely corroding low carbon steel in seawater" ,corrosion science, Vol. 49, pp.1992_2001,(2006).